

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/087860 A1

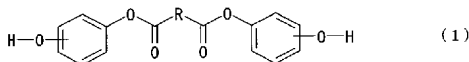
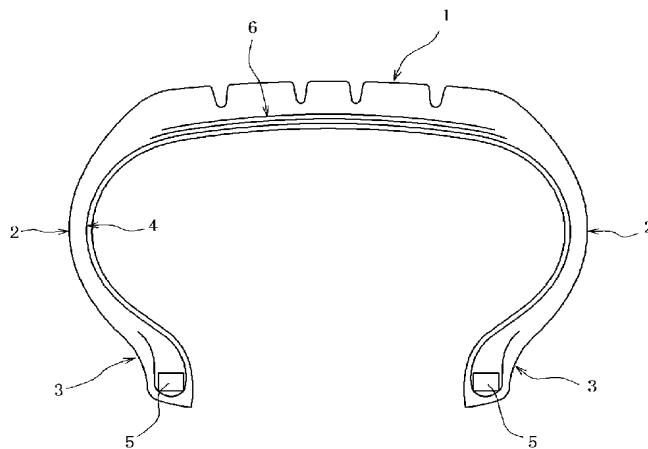
- (51) 国際特許分類: C08L 21/00,  
B60C 1/00, C08K 3/06, 5/098, 5/134
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003908
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 7 日 (07.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-070663 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP  
特願2004-070892 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番  
1 号 Tokyo (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEM-  
ICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋  
1 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金田 一則  
(KANEDA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平  
市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術  
センター内 Tokyo (JP). 厨 義典 (KURIYA, Yoshinori)  
[JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株  
式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 塚本  
一也 (TSUKAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒2990265 千  
葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内  
Chiba (JP). 荒柴 伸正 (ARASHIBA, Nobumasa) [JP/JP];  
〒1057117 東京都港区東新橋 1 丁目 5 番 2 号 三井  
化学株式会社内 Tokyo (JP). 長友 昭憲 (NAGATOMO,  
Akinori) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田  
町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 大垣 弘毅  
(OOGAKI, Kouki) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田  
市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).  
小林 剛史 (KOBAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒8368610  
福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内  
Fukuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ



(57) **Abstract:** Disclosed is a rubber composition wherein 1-10 parts by mass of sulfur and 0.1-10 parts by mass of a compound represented by the general formula (1) below or a composition mainly containing such a compound are compounded per 100 parts by mass of a rubber component. Also disclosed is a pneumatic tire wherein at least one of a carcass (4) and a belt (6) includes a layer which is composed of a steel cord covered with a coating rubber, which pneumatic tire is characterized in that the above-described rubber composition is used as the coating rubber covering the steel cord in at least one of the carcass (4) and the belt (6). (1) (In the formula, R represents a divalent aliphatic group having 1-16 carbon atoms or a divalent aromatic group.)

[続葉有]



(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013  
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルデ  
ィング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、ゴム成分 100 質量部に対し、硫黄 1~10 質量部と、下記一般式 (1) で表される化合  
物又は該化合物を主成分とする組成物 0.1~10 質量部とを配合してなるゴム組成物、並びに、カーカス (4)  
及びベルト (6) の少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイ  
ヤにおいて、カーカス (4) 及びベルト (6) の少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴム  
に、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤを提供するものである。(式中、R は炭素数 1~  
16 の 2 価の脂肪族基、又は 2 価の芳香族基を表す。)

## 明 細 書

### ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、空気入りタイヤや工業用ベルト等のゴム物品に用いられるスチールコード等の金属補強材との接着耐久性に優れたゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関するものである。更に詳しくは、本発明は、ゴム配合時の加工性が良好であり、混合、保管条件に左右されず、経時変化が小さく、金属補強材に対する初期接着性及び耐湿熱接着性が良好な金属補強材のコーティングゴム用ゴム組成物、並びに、カーカスプライの少なくとも一枚及び／又はベルト層の少なくとも一層をスチールコードの層で形成したカーカス及びベルトの少なくとも一方に上記ゴム組成物を用いて、その湿熱劣化を抑制することにより、耐久性を向上させた空気入りタイヤに関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 1940年代後半にミシュラン社によってスチールラジアルタイヤが開発されて以来、カーカス及びベルトの少なくとも一方の補強材料としてスチールコードを用いたスチールコード補強空気入りタイヤは、順調にシェアを伸ばしている。特に近年、ベルテッドバイアスタイヤ、ラジアルタイヤへの移行に伴い、該スチールコード補強空気入りタイヤは、著しくシェアを伸ばしており、トラック用にも急激にシェアを伸ばしている。また、スチールコード補強空気入りタイヤの他にも、コンベアベルト、ホース等、特に強度が要求されるゴム製品には、ゴムを補強し強度、耐久性を向上させる目的で、スチールコード等の金属補強材をゴム組成物で被覆した複合材料が用いられている。
- [0003] 上記ゴム－金属複合材料が高い補強効果を発揮し信頼性を得るためには、ゴム－金属補強材間に混合、配合、貯蔵等の条件に左右されない安定した接着が必要である。かかる複合体を得るには、亜鉛、黄銅、真鍮等でメッキされたスチールコード等の金属補強材を、硫黄を配合したゴム組成物に埋設し、加熱加硫時にゴムの加硫と同時に接着させるいわゆる直接加硫接着が広く用いられており、これまで該直接加硫接着におけるゴム－金属補強材間の接着性、特に耐湿熱接着性向上のため様々

な検討が行われている。

- [0004] 例えば、レゾルシン又は、レゾルシンとホルマリンを縮合して得られる、レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂(以下、「RF樹脂」と略記する。)を耐湿熱接着性向上の目的で配合したゴム組成物が報告されており(特開2001-234140号公報)、RF樹脂を配合することでスチールコードとゴムとの耐湿熱接着性は、確かに飛躍的に向上する。
- [0005] しかしながら、レゾルシンやRF樹脂は極性が非常に高いためゴムとの相溶性に乏しく、混合、配合、貯蔵等の条件によって、レゾルシンやRF樹脂が析出するいわゆるブルームが発生するため、ゴム物品の外観を損ねる恐れがある。また、ブルーム発生により、該ゴム組成物を配合してから加硫接着まで長期間貯蔵すると接着性が低下するといった問題が生じるため、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物は速やかに加硫接着させる必要があり、ゴム物品の生産性を損ねかねない。
- [0006] また、重量平均分子量が3000〜45000のレゾルシン骨格を有する混合ポリエステルからなる接着材料が報告されている(特開平7-118621号公報)。しかしながら、分子量が大きな混合ポリエステルは、RF樹脂と比較してゴムとの相溶性は改善されるものの、完全に満足できるものとはなっていない。さらに、高分子量の混合ポリエステルをゴムに配合すると、配合ゴムの粘度が上昇し、加工性が低下するといった問題があり、耐湿熱接着性も十分なものとはなっていない。

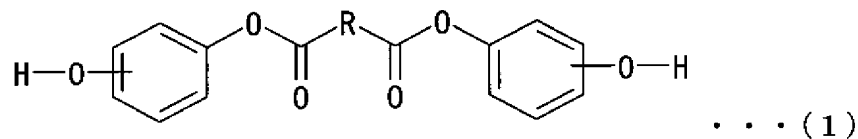
#### 発明の開示

- [0007] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、ゴム成分に配合する際の加工性と高い耐湿熱接着性を維持しつつ、レゾルシンやRF樹脂を配合した際に見られるブルームが抑制されており、経時変化が小さく安定した接着性を発現することが可能なゴム組成物を提供することにある。
- [0008] また、本発明の他の目的は、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物と同等の耐湿熱接着性を有し、且つ該ゴム組成物よりも粘度が低く、レゾルシンやRF樹脂を配合した際に見られるブルームが抑制されており、経時変化が小さく安定した接着性を発現することが可能なゴム組成物を、カーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムに適用することにより、製造時の加工性に優れることに加え、耐久性が高く且つスチールコードとコーティングゴムとの接着性が安定した

空気入りタイヤを提供することにある。

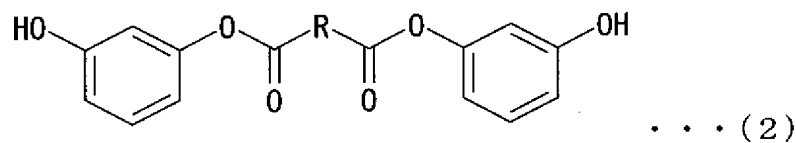
[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造の化合物または該化合物を主成分とする組成物をゴム成分に所定量配合したゴム組成物が、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物と同等の耐湿熱接着性及び加工性を維持しつつ、該ゴム組成物の問題点であるブルームの発生が抑制されており、加えて、配合、貯蔵等の条件によらず安定した接着性を有しており、更に、該ゴム組成物を、カーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムに適用することにより、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物を適用した場合よりもタイヤ製造時の加工性が改善されることに加え、スチールコードとコーティングゴムとの接着安定性が高いため、製造されたタイヤが高い耐久性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 即ち、本発明のゴム組成物は、ゴム成分(A) 100質量部に対し、硫黄(B) 1〜10質量部と、下記一般式(1)で表される化合物(C1) 0.1〜10質量部とを配合してなることを特徴とする。



(式中、Rは炭素数1〜16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表す。)

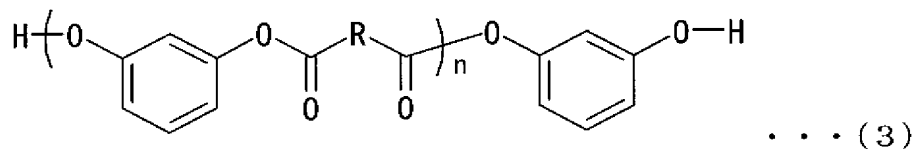
[0011] 本発明のゴム組成物の好適例においては、上記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表される化合物である。



(式中、Rは炭素数1〜16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表す。)

[0012] また、本発明の他のゴム組成物は、ゴム成分(A) 100質量部に対し、硫黄(B) 1〜10質量部と、上記一般式(2)で表される化合物が60〜100重量%、下記一般式(3)で表され且つn=2の化合物が0〜20重量%、下記一般式(3)で表され且つn=3

の化合物が0～10重量%及び下記一般式(3)で表され且つ $n=4\sim6$ の化合物が合計で0～10重量%からなる組成物(C2)(但し、該組成物は、上記一般式(2)で表される化合物が100重量%である純物質を包含しない)0.1～10質量部とを配合してなることを特徴とする。



(式中、Rは炭素数1～16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表し、 $n$ は2～6の整数を示す。)

- [0013] 本発明のゴム組成物は、更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03～1質量部含むことが好ましい。
- [0014] 本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレンゴム(IR)の少なくとも一方よりなる。
- [0015] 本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分は、50質量%以上の天然ゴム(NR)及び残部合成ゴムよりなる。
- [0016] また、本発明は、接着性向上剤を提供するものであり、即ち、本発明の第1の接着性向上剤は、上記一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とし、本発明の第2の接着性向上剤は、上記一般式(2)で表される化合物が60～100重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=2$ の化合物が0～20重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=3$ の化合物が0～10重量%及び上記一般式(3)で表され且つ $n=4\sim6$ の化合物が合計で0～10重量%からなる組成物を含むことを特徴とする。
- [0017] 更に、本発明の空気入りタイヤは、一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、  
カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

[0018] 本発明によれば、配合時の加工性と高い耐湿熱接着性を維持しながら、スチールコード等の金属補強材との初期接着性及び耐湿熱接着性の経時変化が抑制されたゴム組成物を提供することができる。

[0019] また、本発明によれば、カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードの層を含む空気入りタイヤにおいて、カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、上記ゴム組成物を適用することにより、該ゴム組成物の粘度が低いためタイヤ製造時の加工性が高いことに加え、スチールコードとコーティングゴムとの接着耐久性及び接着安定性が高いため、高い耐久性を有する空気入りタイヤを提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の空気入りタイヤの一例の横断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄1〜10質量部と、上記一般式(1)で表される化合物0.1〜10質量部とを配合してなることを特徴とする。

[0022] 本発明のゴム組成物のゴム成分としては、ゴム弾性を示すものであれば特に制限はないが、天然ゴムの他；ビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体、ポリイソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン−プロピレンゴム等の合成ゴム等の公知のゴムの総てを用いることができる。該ゴム成分は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。金属補強材との接着特性及びゴム組成物の破壊特性の観点から、該ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなるか、50質量%以上の天然ゴムを含み残部が合成ゴムであるのが好ましい。

[0023] 本発明のゴム組成物に配合される硫黄に特に制限はないが、通常粉体を用いる。本発明のゴム組成物に配合される硫黄の配合量は、ゴム成分100質量部に対して1〜10質量部の範囲であり、3〜8質量部の範囲が好ましい。硫黄の配合量がゴム成分100質量部に対して1質量部以上であると、スチールコード等の金属補強材との接着性の点で好ましく、10質量部以下であると、過剰な接着層の生成が抑制されるた

め、接着性が低下しないので好ましい。

[0024] 本発明のゴム組成物に配合される上記一般式(1)で表される化合物において、式中のRは、炭素数1〜16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表す。一般式(1)で表される化合物としては、例えば、一般式(2)で表される化合物が挙げられる。一般式(2)中のRは、一般式(1)中のRと同義である。

[0025] ここで、炭素数1〜16の2価の脂肪族基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基等の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、ビニレン基(エテニレン基)、ブテニレン基、オクテニレン基等の直鎖または分岐鎖のアルケニレン基、これらのアルキレン基又はアルケニレン基の水素原子がヒドロキシル基又はアミノ基等で置換されたアルキレン基またはアルケニレン基、シクロヘキシレン基等の脂環式基が挙げられる。また、2価の芳香族基としては、置換されていてもよいフェニレン基、置換されていてもよいナフチレン基等が挙げられる。これらの中でも入手の容易さ等を考慮すれば、炭素数2〜10のアルキレン基及びフェニレン基が好ましく、特にエチレン基、ブチレン基、オクチレン基及びフェニレン基が好ましい。

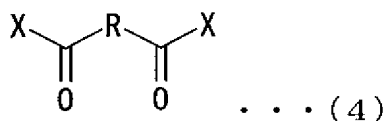
[0026] 本発明のゴム組成物に配合される一般式(1)の化合物の具体例としては、マロン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、コハク酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、フマル酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、マレイン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、リンゴ酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、イタコン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、シトラコン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、アジピン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、酒石酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、アゼライン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、セバシン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、シクロヘキサンジカルボン酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(2-ヒドロキシフェニル)エステル、マロン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、コハク酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、フマル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、マレイン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、リンゴ酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、イタコン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、シトラコン酸ビス(3-ヒドロキシフ



フェニル)エステル、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、酒石酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、アゼライン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、セバシン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、シクロヘキサンジカルボン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、マロン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、コハク酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、フマル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、マレイン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、イタコン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、シトラコン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、アジピン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、酒石酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、アゼライン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、セバシン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、シクロヘキサンジカルボン酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル等が挙げられる。

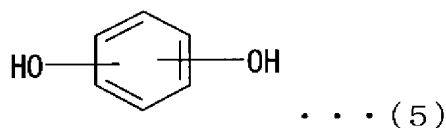
[0027] これらの中でも、マロン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、コハク酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、フマル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、マレイン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、リンゴ酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、イタコン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、シトラコン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、酒石酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、アゼライン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、セバシン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、シクロヘキサンジカルボン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステルが好ましく、特にコハク酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、セバシン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステルが好ましい。

[0028] 上記一般式(1)で表される化合物の製造法は特に限定されないが、例えば、下記一般式(4)で表されるジカルボン酸ハライドと、



(式中、Rは炭素数1～16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表し、Xはハロゲン原子を表す。)

下記一般式(5)で表される化合物と



を塩基の存在下または非存在下で反応させて製造される。

[0029] 一般式(4)中のRは、前記一般式(1)中のRと同義であり、Xはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、塩素原子又は臭素原子が好ましい。

[0030] 一般式(4)で表される化合物としては、マロン酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、マレイン酸ジクロライド、グルタル酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、スベリン酸ジクロライド、アゼライン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライド、1, 10-デカンジカルボン酸ジクロライド、1, 12-ドデカンジカルボン酸ジクロライド、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸ジクロライド等の脂肪族ジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキセンジカルボン酸ジクロライド等の脂環式ジカルボン酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド等の芳香族ジカルボン酸ジクロライド、マロン酸ジブロマイド、コハク酸ジブロマイド、フマル酸ジブロマイド、マレイン酸ジブロマイド、グルタル酸ジブロマイド、アジピン酸ジブロマイド、スベリン酸ジブロマイド、アゼライン酸ジブロマイド、セバシン酸ジブロマイド、1, 10-デカンジカルボン酸ジブロマイド、1, 12-ドデカンジカルボン酸ジブロマイド、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸ジブロマイド等の脂肪族ジカルボン酸ジブロマイド、シクロヘキサンジカルボン酸ジブロマイド、シクロヘキセンジカルボン酸ジブロマイド等の脂環式ジカルボン酸ジブロマイド、テレフタル酸ジブロマイド、イソフタル酸ジブロマイド等の芳香族ジカルボン酸ジブロマイド、が挙げられる。これらの中でも、マロン酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、アゼライン

酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、マロン酸ジブロマイド、コハク酸ジブロマイド、アジピン酸ジブロマイド、アゼライン酸ジブロマイド、セバシン酸ジブロマイド、テレフタル酸ジブロマイド、イソフタル酸ジブロマイド等が好ましい。

- [0031] 一方、一般式(5)で表される化合物としては、カテコール、レゾルシンおよびハイドロキノンが挙げられる。
- [0032] 一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物とを反応させる際に使用する塩基としては、通常、ピリジン、 $\beta$ -ピコリン、N-メチルモルホリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機塩基が用いられる。
- [0033] 一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物とを反応させる際は、通常、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物とが1:4〜1:30のモル比となるように反応させる。
- [0034] 一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物とを反応させる際、原料を溶解させること等を目的として溶媒を用いる事ができる。溶媒としては、上述の有機塩基をそのまま溶媒として使用しても良いし、反応を阻害しない他の有機溶媒を用いても構わない。このような溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。
- [0035] 一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物とを反応させる際の反応温度は、通常、 $-20^{\circ}\text{C}$ 〜 $120^{\circ}\text{C}$ で行なわれる。
- [0036] 前記の反応により得られる一般式(1)で表される化合物は、公知の方法により反応混合物から単離することができる。即ち、減圧蒸留等の操作により、反応に用いた有機塩基および一般式(5)で表される化合物、反応に有機溶媒を使用した場合にはこの有機溶媒を留去し乾固させる方法、反応混合物に一般式(1)で表される化合物の貧溶媒を添加して再沈殿させる方法、反応混合液に水および水と混和しない有機溶媒を添加して有機層に抽出する方法等が挙げられる。また、場合によっては再結晶により精製しても良い。
- [0037] 前記一般式(1)で表される化合物の貧溶媒としては、通常、水が用いられる。また、

上記水と混和しない有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類が用いられる。

- [0038] 一般式(5)で表される化合物としてレゾルシンを用いた場合には、一般式(2)で表される化合物を主成分とする、一般式(2)で表される化合物と一般式(3)で表される化合物とからなる組成物が得られる。
- [0039] 一般式(3)中のRは、一般式(1)中のRと同義であり、nは2～6の整数を示す。
- [0040] 例えば、前記の反応にレゾルシンを用いた場合に得られる一般式(2)で表される化合物と一般式(3)で表される化合物とからなる組成物中には、通常、一般式(2)で表される化合物が60～100重量%、一般式(3)におけるn=2の化合物が0～20重量%、一般式(3)におけるn=3の化合物が0～10重量%、一般式(3)におけるn=4～6の化合物が合計で10重量%程度含まれる。これらの比率は、一般式(4)で表される化合物とレゾルシンのモル比を変化させる事でコントロール可能である。
- [0041] 前記一般式(2)で表される化合物と一般式(3)で表される化合物とからなる組成物も前記一般式(1)で表される化合物の単離方法と同様の方法により、これらを含む反応混合物から単離することができる。
- [0042] 一般式(2)で表される化合物が60重量%以上である場合、ゴムと配合して接着した際の湿熱接着性が向上する。湿熱接着性向上の観点から判断すれば、より好ましくは一般式(2)で表される化合物の含有量が70～100重量%であり、更に好ましくは80～100重量%である。
- [0043] 本発明のゴム組成物に上記一般式(1)で表される化合物を配合する場合、一般式(1)で表される化合物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～10質量部の範囲であり、0.3～6質量部の範囲が好ましい。一般式(1)で表される化合物の配合量がゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、ゴム組成物の湿熱接着性が向上し、10質量部以下であると、一般式(1)で表される化合物のブルームを抑制できる点で好ましい。
- [0044] また、本発明のゴム組成物に上記一般式(2)で表される化合物と上記一般式(3)で表される化合物とからなる組成物を配合する場合、該組成物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～10質量部の範囲であり、0.3～6質量部の範囲が好

ましい。上記一般式(2)で表される化合物を主成分とする組成物の配合量がゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、ゴム組成物の湿熱接着性が向上し、10質量部以下であると、上記一般式(2)で表される化合物を主成分とする組成物のブルームを抑制できる点で好ましい。

[0045] 本発明のゴム組成物には、更に有機酸コバルト塩を配合することができる。該有機酸コバルト塩としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ロジン酸コバルト、パーサチック酸コバルト、トール油酸コバルト等が挙げられる。該有機酸コバルト塩は、有機酸の一部をホウ酸等で置き換えた複合塩でもよい。具体的には、マノボンド(商標:OMG製)等が挙げられる。有機酸コバルト塩の配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03〜1質量部配合することが好ましい。有機酸コバルト塩の配合量がゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03質量部以上であると、ゴム組成物と金属補強材との接着性が向上し、1質量部以下であると、ゴム組成物の老化が抑制される。

[0046] 本発明のゴム組成物には、上記化合物又は組成物、ゴム成分、硫黄、有機酸コバルト塩の他、カーボンブラック及びシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメトキシメチルメラミン、ヘキサメチレンメチルメラミン等のメトキシメチル化メラミン等のメチレン供与体、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。本発明のゴム組成物の調製方法に特に制限はなく、例えば、バンバリーミキサーやロール等を用いて、ゴム成分に、上記化合物又は組成物、硫黄、有機酸コバルト塩及び各種配合剤を練り込んで調製することができる。

[0047] 本発明のゴム組成物と接着される金属補強材は、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛、或いはこれらにニッケルやコバルトを含有する金属でメッキ処理されていることが好ましく、黄銅メッキ処理されていることが特に好ましい。

[0048] 本発明のゴム組成物は、直接加硫接着の際、接着性向上剤として、金属補強材との接着性を飛躍的に向上させることができる。従って、上記一般式(2)で表される化合物、並びに上記一般式(2)で表される化合物が60〜100重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=2$ の化合物が0〜20重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=3$

の化合物が0〜10重量%及び上記一般式(3)で表され且つ $n=4\sim6$ の化合物が合計で0〜10重量%からなる組成物は、接着性向上剤として有用である。

[0049] 本発明のゴム組成物に配合される化合物及び該化合物を主成分とする組成物は、レゾルシンやRF樹脂に比べゴム成分と混ざり易いという特徴がある。そのため、該化合物及び該化合物を主成分とする組成物を配合したゴム組成物は、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物よりもブルームしにくい傾向がある。これは、本発明のゴム組成物に配合される化合物及び該化合物を主成分とする組成物が、レゾルシンやRF樹脂に比べて極性が低いためであると推定される。更に、本発明のゴム組成物は、経時変化が少なく、貯蔵期間に関わらず安定した接着性を発現する。

[0050] 次に、本発明の空気入りタイヤを図を参照しながら詳細に説明する。図1は本発明の空気入りタイヤの一例の横断面図であり、図中、1はトレッド部を、2はトレッド部1の側部から半径方向内方へ延びる一対のサイドウォール部を、そして、3はサイドウォール部2の半径方向内端に連なるビード部をそれぞれ示す。

[0051] ここでは、タイヤの骨格構造をなし、タイヤの上記各部1, 2, 3を補強するカーカス4を、一枚以上のカーカスプライにて構成するとともに、それぞれのビード部3に配設したそれぞれのビードコア5間にトロイダルに延びる本体部と、各ビードコア5の周りで、タイヤ幅方向の内側から外側に向けて半径方向外方に巻上げた折り返し部とを有するものとする。図中のカーカス4は、一枚のカーカスプライよりなるが、本発明のタイヤにおいては、カーカスプライの枚数は複数であってもよい。

[0052] また、図中6はベルトを示し、ベルト6は、カーカス4のクラウン部のタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなる。図中のベルト6は、二枚のベルト層よりなるが、本発明のタイヤにおいては、ベルト層の枚数はこれに限られるものではない。

[0053] この空気入りタイヤは、カーカス4及びベルト6の少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードの層を含む。即ち、カーカス4のカーカスプライの少なくとも一枚及び／又はベルト6のベルト層の少なくとも一層が、スチールコードの層であればよく、一枚以上のカーカスプライ及び一層以上のベルト層がスチールコードの層であってもよい。

[0054] そしてここでは、カーカス4及びベルト6の少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、上述したゴム組成物を用いる。本発明の空気入りタイヤを構成するカーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムには、上述のゴム組成物が用いられているため、該タイヤは製造時の加工性が高いことに加え、耐久性が高い。

[0055] 上記ゴム成分に、上記化合物又はそれを主成分とする組成物、硫黄、有機酸コバルト塩及び各種配合剤等を練り込んで調製したゴム組成物を、ロール等でシート状に加工し、更に加工されたゴムシート2枚がスチールコードを挟んだ状態に成形加工して、カーカスプライやベルト層を形成することができる。形成されたベルト層は常法に従ってカーカスのタイヤ半径方向外側に積層され、その他の部材と共に本発明の空気入りタイヤを構成する。本発明の空気入りタイヤのトレッド踏面部、サイドウォール部及びビード部等には、通常のタイヤのそれらの部分に使用される材料、形状、配置を適宜採用することができる。

[0056] 本発明の空気入りタイヤのカーカス及びベルトの少なくとも一方に用いられゴム組成物と接着されるスチールコードは、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛或いはこれらにニッケルやコバルトを含有する金属でメッキ処理されているのが好ましく、黄銅メッキ処理されているのが特に好ましい。また、該コードのサイズ、撚り数、撚り条件等は、タイヤの要求性能に応じて適宜選択される。

[0057] <実施例>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0058] (製造例1)

レゾルシン330.6g (3.0mol)をピリジン600.0gに溶解した溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、これに塩化アジポイル54.9g (0.30mol)を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置して反応を完結させた。反応混合物から、ピリジンを減圧下に留去し、残留物に水1200gを加えて氷冷すると沈殿が析出した。析出した沈殿をろ過、水洗し、得られた湿体を減圧乾燥して、白色～淡黄色の粉体84gを得た。この粉体を分取用装置を備えた液体クロマトグラフィ

一で下記の条件で処理し、主たる成分を含む溶離液を分取した。この溶離液を濃縮し、析出した結晶をろ過して回収し、減圧乾燥して融点140〜143℃の結晶を得た。分析の結果、この結晶はアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルであった。

[0059] 分取用のHPLC条件は下記の通りである。

カラム : Shim-pack PREP-ODS (島津製作所製)

カラム温度 : 25℃

溶離液 : メタノール／水混合溶剤(85／15(w/w%))

溶離液の流速: 流量3ml／分

検出器 : UV検出器(254nm)

[0060] 尚、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルの同定データは下記の通りである。

MSスペクトルデータ

EI(Pos.)  $m/z = 330$

IRスペクトルデータ

3436 $\text{cm}^{-1}$  : 水酸基

2936 $\text{cm}^{-1}$  : アルキル

1739 $\text{cm}^{-1}$  : エステル

NMRスペクトルデータを表1-1および表1-2に示した。

[0061]

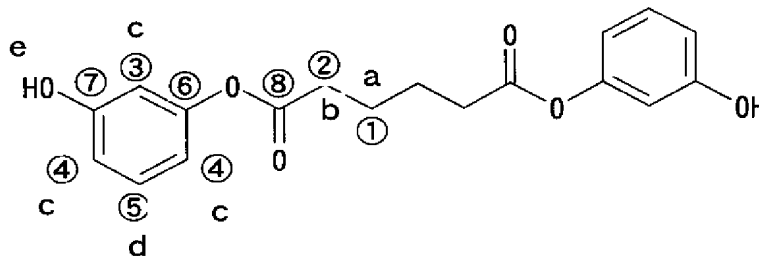


表1-1

| C-NMR |                |
|-------|----------------|
| 記号    | 測定値 (ppm)      |
| ①     | 23.7           |
| ②     | 33.1           |
| ③     | 109            |
| ④     | 112.1<br>112.8 |
| ⑤     | 129.8          |
| ⑥     | 151.4          |
| ⑦     | 158.2          |
| ⑧     | 171.5          |

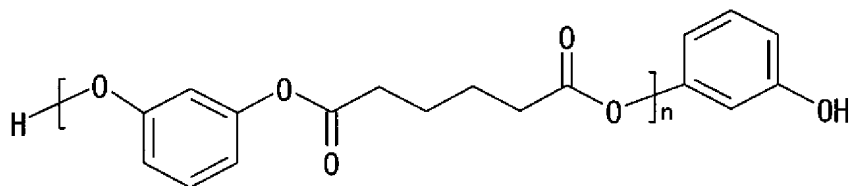
表1-2

| H-NMR |           | 帰属                 | プロトン比 |
|-------|-----------|--------------------|-------|
| 記号    | 測定値 (ppm) |                    |       |
| a     | 1.7       | -CH <sub>2</sub> - | 2     |
| b     | 2.6       | -CH <sub>2</sub> - | 2     |
| c     | 6.4~6.7   | =CH                | 3     |
| d     | 7.2       | =CH                | 1     |
| e     | 9.7       | -OH                | 1     |



## [0062] (製造例2)

製造例1と同様に反応を行い得られた粉体84gをHPLCにて分析した結果、この粉体中のアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルは89重量%であった。粉体中には、他に下記式(6)で表される化合物(以下、オリゴマーということもある。)中の $n=2$ の化合物が7重量%、下記式(6)で表される化合物中の $n=3$ の化合物が2重量%、原料レゾルシンが2重量%含まれていた。尚、下記式(6)で表される化合物の同定はLC-MSにて行った。



... (6)

[0063] MSスペクトルの測定条件は下記の通りである。

質量範囲 : 200~2000amu(1.98+0.02sec)

イオン化法 : ESI(エレクトロスプレー)

モード : 正

Capillary : 3.15kV

Cone : 35V

S.B.Tmp. : 150°C

Deslv.tmp : 400°C

Multi : 650V

N2 : 750L/hr

n=2 : 551.1[M+H]<sup>+</sup>、568.2[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

n=3 : 771.2[M+H]<sup>+</sup>、788.2[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

n=4 : 1008.3[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

n=5 : 1228.3[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

[0064] また、HPLCの分析条件は下記の通りである。

1. アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル、レゾルシンの分析

カラム : YMC社 A-312 ODS

カラム温度: 40°C

溶離液 : メタノール/水=7/3(リン酸でpH=3に調整)

検出 : UV(254nm)

[0065] 2. オリゴマーの分析

カラム : YMC社 A-312 ODS

カラム温度: 40°C

溶離液 : アセトニトリル/水=8/2(酢酸でpH=3.5に調整)

検出 : UV(254nm)

[0066] (製造例3)

レゾルシンを176.2g(1.6mol)、ピリジンを400g、塩化アジポイルを73.2g(0.40mol)に変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、118.6gの粉体を得た。HP

LC分析の結果、粉体中には、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルが73.4重量%、前記式(6)で表され且つ $n=2$ の化合物が13.9重量%、前記式(6)で表され且つ $n=3$ の化合物が3.0重量%、前記式(6)で表され且つ $n=4$ の化合物が0.8重量%、前記式(6)で表され且つ $n=5$ の化合物が0.2重量%、原料レゾルシンが2.9重量%含まれていた。

[0067] (製造例4)

レゾルシン440.4g (4.0mol)をピリジン405.0gに溶解した溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、これにコハク酸ジクロライド62.0g (0.4mol)を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置し反応を完結させた。反応混合物から、ピリジンを減圧下に留去し、残留物に水1800gを加えて氷冷すると液全体が白濁し二層に分離した。オイル層に水200gおよび酢酸エチル600gを添加し抽出操作を行った。得られた有機層を冷水で5回洗浄した後に硫酸マグネシウムで乾燥した。その後酢酸エチルを留去し得られた粘ちょう物にトルエン500gを添加して結晶化させ、濾過、トルエン洗浄した後、水1Lでのスラッジングを2回行った。得られた湿体を100gのメタノールに溶解した後、水1Lを加えて再沈殿させ、濾過、洗浄、乾燥して82.3gの淡黄色粉体を得た。HPLC分析の結果、粉体の主成分は91.0面積%に相当する成分であることがわかった。また、この粉体中にはレゾルシンが0.7重量%含まれていた。構造解析の結果、粉体中の主成分はコハク酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルである事が判った。

[0068] 尚、コハク酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルの同定データは下記の通りである。

MSスペクトルデータ

EI(Pos.)  $m/z=302$

IRスペクトルデータ

3361 $\text{cm}^{-1}$  : 水酸基

2984 $\text{cm}^{-1}$  : アルキル

1732 $\text{cm}^{-1}$  : エステル

NMRスペクトルデータを表2-1及び表2-2に示した。

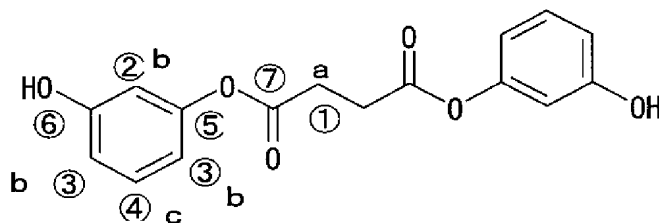
[0069]

表2-1

| C-NMR |              |
|-------|--------------|
| 記号    | 測定値<br>(ppm) |
| ①     | 30.1         |
| ②     | 109.9        |
| ③     | 113.5<br>114 |
| ④     | 130.8        |
| ⑤     | 153.1        |
| ⑥     | 159.6        |
| ⑦     | 172.7        |

表2-2

| H-NMR |              | 帰属                                 | プロトン<br>比 |
|-------|--------------|------------------------------------|-----------|
| 記号    | 測定値<br>(ppm) |                                    |           |
| a     | 3            | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 4         |
| b     | 6.5~6.7      | =CH                                | 6         |
| c     | 7.2          | =CH                                | 2         |



[0070] (製造例5)

レゾルシン330. 3g (3.0mol) をピリジン303. 7g に溶解した溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、これにセバシン酸ジクロライド71. 7g (0.3mol) を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置し反応を完結させた。反応混合物から、ピリジンを減圧下に留去し、残留物に水250gを加えて氷冷すると沈殿が析出した。析出した沈殿をろ過、水洗し、得られた湿体を減圧乾燥して、白色〜淡黄色の粉体102. 8gを得た。HPLC分析の結果、粉体の主成分は98. 7面積%に相当する成分であることがわかった。また、この粉体中にはレゾルシンが0. 2重量%含まれていた。構造解析の結果、粉体中の主成分はセバシン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルである事が判った。

[0071] 尚、セバシン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルの同定データは下記の通りである。

MSスペクトルデータ

EI(Pos.)  $m/z = 386$

## IRスペクトルデータ

3380cm<sup>-1</sup> : 水酸基3000～2800cm<sup>-1</sup> : 長鎖アルキル1732、1749cm<sup>-1</sup> : エステル

NMRスペクトルデータを表3-1および表3-2に示した。

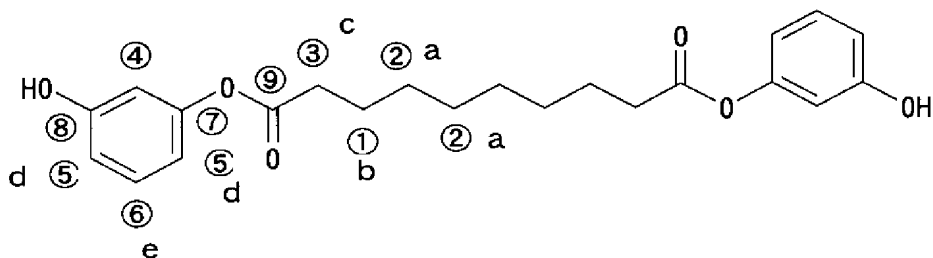
[0072]

表3-1

| C-NMR |                |
|-------|----------------|
| 記号    | 測定値<br>(ppm)   |
| ①     | 26             |
| ②     | 30.1<br>30.2   |
| ③     | 34.96<br>34.05 |
| ④     | 110            |
| ⑤     | 113.5<br>113.8 |
| ⑥     | 130.8          |
| ⑦     | 153.2          |
| ⑧     | 159.6          |
| ⑨     | 174            |

表3-2

| H-NMR |              | 帰属                 | プロトン<br>比 |
|-------|--------------|--------------------|-----------|
| 記号    | 測定値<br>(ppm) |                    |           |
| a     | 1.4          | —CH <sub>2</sub> — | 8         |
| b     | 1.7          | —CH <sub>2</sub> — | 4         |
| c     | 2.6          | —CH <sub>2</sub> — | 4         |
| d     | 6.4～6.7      | =CH                | 6         |
| e     | 7.2          | =CH                | 2         |



[0073] (製造例6)

レゾルシン440. 4g (4.0mol)をピリジン405gに溶解した溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、これにテレフタル酸ジクロライド81. 2g (0.4mol)をトルエン180gに懸濁させた液を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置し反応を完結させた。反応混合物から、ピリジンを減圧下に留去し、残

留物を放冷すると沈殿が生成した。水300gを添加して懸濁させ、水1L中に排出し、得られた沈殿をろ過、水洗し、得られた湿体を減圧乾燥して、ベージュ色の粉体130.0gを得た。HPLC分析の結果、粉体の主成分は90.7面積%に相当する成分であることがわかった。また、この粉体中にはレゾルシンが0.2重量%含まれていた。構造解析の結果、粉体中の主成分はテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルである事が判った。

[0074] (製造例7)

レゾルシン440.4g(4.0mol)をピリジン405gに溶解した溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、これにイソフタル酸ジクロライド81.2g(0.4mol)をトルエン80gに懸濁させた液を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置し反応を完結させた。反応混合物から、ピリジンを減圧下に留去し、残留物を放冷すると沈殿が生成した。水500gを添加して氷冷下熟成し、濾過、洗浄により湿体を得た。得られた湿体を200gのメタノールに溶解し、水2L中に排出し、得られた沈殿をろ過、水洗し、得られた湿体を減圧乾燥して、ベージュ色の粉体130.2gを得た。HPLC分析の結果、粉体の主成分は89.4面積%に相当する成分であることがわかった。また、この粉体中にはレゾルシンが0.8重量%含まれていた。構造解析の結果、粉体中の主成分はイソフタル酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルである事が判った。

[0075] (実施例1〜9)

製造例1〜7で製造した組成物を供試化合物として2200mLのバンバリーミキサーを使用して、表4に示すゴム配合処方では混練り混合して、未加硫のゴム組成物を調製し、以下の方法で耐ブルーム性、ムーニー粘度、配合直後の接着性及び配合ゴム放置後の接着性を測定、評価した。結果を表4に示す。

[0076] (1)耐ブルーム性

未加硫のゴム組成物を40℃で7日間貯蔵した後、配合剤がゴム表面に析出したか否かを目視で確認し、○、△、×で判定した。

○:表面に配合剤が析出していない

△:一部に析出

×:全面に配合剤が析出

[0077] (2)ムーニー粘度

未加硫のゴム組成物をJIS K6300-2001に準拠して、ML(1+4)130℃を測定した。結果は数値が低い程良好であることを示す。

[0078] (3)接着試験(ゴム組成物)

黄銅(Cu;63質量%、Zn;37質量%)メッキしたスチールコード(1×5構造、素線径0.25mm)を12.5mm間隔で平行に並べ、このスチールコードを上下両側から各ゴム組成物でコーティングして、これを直ちに160℃×15分の条件で加硫し、幅12.5mmのサンプルを作製した。下記の各接着性に対してASTM-D-2229に準拠して、各サンプルに対してスチールコードを引き抜き、ゴムの被覆状態を目視で観察して、0-100%で表示し、各接着性の指標とした。数値が大きい程良好であることを示す。初期接着性は前記加硫の直後に測定した。湿熱接着性は前記加硫後、70℃、湿度100%RH、4日の湿熱条件下で老化させた後に測定した。

[0079] (4)接着安定性試験(ゴム組成物)

前記スチールコードを上下両側から各ゴム組成物でコーティングした未加硫状態のスチールコード-ゴム複合体を、40℃×80RH%の恒温恒湿槽に7日間放置後、160℃×15分間加硫して、初期接着性を測定し、接着安定性の指標とした。

[0080] (比較例1)

供試化合物として上記製造例で得られた化合物及び組成物を使用しない以外は実施例と同様に配合してゴム組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。

[0081] (比較例2)

供試化合物としてレゾルシンをゴム基本配合に2質量部配合する以外は実施例と同様に配合してゴム組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。

[0082] (比較例3)

供試化合物としてRF樹脂をゴム基本配合に2質量部配合する以外は実施例と同様に配合してゴム組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。なお、RF樹脂は下記の方法で製造した。

[0083] まず、水1100g、レゾルシン1100g(10mol)、p-トルエンスルホン酸1.72g(10m

mol)を冷却管、攪拌装置、温度計、滴下ロート、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに仕込み、70℃まで昇温した。37%ホルマリン溶液を477g (5.9mol)を2時間かけて滴下し、そのままの温度で5時間保持し、反応を完結させた。反応終了後、10%水酸化ナトリウム水溶液を4g加え中和した後、冷却器をディーンスターク型還流器に変え、水を留去しながら150℃まで昇温し、更に20mmHgの減圧下で1時間かけて水を除去し、RF樹脂を得た。得られたRF樹脂の軟化点は124℃、残存レゾルシン量は17%であった。

[0084] (比較例4)

実施例1のゴム配合において、供試化合物として製造例2で製造した組成物を12質量部配合する以外は、実施例1と同様に配合してゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表4に示す。

[0085] (比較例5)

供試化合物として特開平7-118621号公報記載の混合ポリエステルをゴム基本配合に2質量部配合する以外は実施例と同様に配合してゴム組成物を調製し、評価した。結果を表4に示す。尚、混合ポリエステルは上記特許記載の実施例1に準じて合成した。

[0086] 還流冷却器および温度計を備えた300mlの4つ口フラスコに、レゾルシン108.9g (0.99mol)、アジピン酸131.4g (0.90mol)、無水酢酸222.0g (2.175mol)およびピリジン0.54g (レゾルシンに対して0.5重量%)を仕込み、窒素置換後、室温で15分攪拌し、その後100℃に昇温して同温度で2hrアセチル化を行なった。その後、副生する酢酸を系外に留去しながら昇温し140℃で1hr、さらに昇温し240℃で2hr熟成した。次いで、減圧下(50mmHg)240℃で熟成を続けた。反応混合物を磁性皿に排出し、黄土色のあめ状物195.6gを得た。ガラス棒で練る事で徐々に結晶化した。分析の結果、レゾルシンを0.1重量%、レゾルシンモノアセテートを0.5重量%、レゾルシンジアセテートを0.8重量%含んでいた。また、GPCにて分子量を測定した結果、重量平均分子量は約30000(PS換算)であった。



[0087]

表4

|         |                       | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 比較例1 | 比較例2  | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5   |
|---------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|--------|
| 配 合     | 天然ゴム                  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100    |
|         | カーボンブラック(N326)        | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60    | 60   | 60   | 60     |
|         | 硫黄                    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5      |
|         | 亜鉛華                   | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5      |
|         | 加硫促進剤 <sup>1)</sup>   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1      |
|         | 老化防止剤 <sup>2)</sup>   | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    | 2      |
|         | コハルト化合物 <sup>3)</sup> | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1      |
|         | 供試組成物                 | 製造例1 | 製造例2 | 製造例2 | 製造例2 | 製造例3 | 製造例4 | 製造例5 | 製造例6 | 製造例7 | なし   | レゾルシン | RF樹脂 | 製造例2 | ポリエステル |
| 評 価 結 果 | 耐ブルーム性                | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×     | △    | △    | ○      |
|         | ML1+4(130°C)          | 76.4 | 77.1 | 73.1 | 78.8 | 77.3 | 78.5 | 75.0 | 74.2 | 69.8 | 73.5 | 81.9  | 82.5 | 82.7 | 84.5   |
|         | 初期接着性                 | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100    |
|         | 湿熱接着性                 | 95   | 90   | 70   | 95   | 90   | 90   | 80   | 70   | 75   | 30   | 90    | 50   | 75   | 50     |
|         | 接着安定性                 | 100  | 100  | 100  | 95   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 70    | 75   | 80   | 100    |

1); N,N'-ジシクロロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

[大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラ-DZ]

2); N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

[大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクラック6C]

3); OMG 製、商品名:マノボンド C22.5、コバール含有量=22.5 質量%

- [0088] 表4から明らかなように、実施例のゴム組成物は、耐ブルーム性に優れ、初期接着性及び接着安定性が高く、また、比較例1に比べて湿熱接着性が大幅に上昇していた。
- [0089] 一方、レゾルシンを含む比較例2のゴム組成物は、耐ブルーム性が悪く、比較例1に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、また、接着安定性も低かった。また、RF樹脂を含む比較例3のゴム組成物は、耐ブルーム性が実施例に比べて劣り、比較例1に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、また、湿熱接着性が低い上、接着安定性も低かった。更に、混合ポリエステルを配合した比較例5のゴム組成物は、比較例1に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、また、湿熱接着性も低かった。
- [0090] なお、製造例2で製造した組成物を12質量部含む比較例4のゴム組成物は、耐ブルーム性が実施例に比べて劣り、比較例1に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、接着安定性も実施例に比べて劣っていた。従って、上述した組成物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1〜10質量部の範囲である必要がある。
- [0091] 次に、上記のようにして調製したゴム組成物でスチールコードを被覆してベルト層を形成し、該ベルト層を備えた、サイズ185/70 R14のラジアルタイヤを常法により試作し、該タイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を下記の方法で評価した。使用したゴム組成物の配合とともに、結果を表5に示す。
- [0092] (5) 湿熱接着性評価(タイヤ)
- 供試タイヤを、100℃、95%RHに保持した恒温恒湿槽中に5週間放置した後、タイヤからベルト層を取り出し、ベルト層中のスチールコードを引張試験機により50mm/minの速度で引張り、露出したスチールコードのゴムの被覆状態を目視で観察し、その被覆率を0〜100%で表示して湿熱接着性の指標とした。数値が大きい程、接着性が高く良好であることを示す。
- [0093] (6) 接着安定性評価(タイヤ)
- 成形後のグリーンタイヤを40℃、80%RHで7日間放置した後、加硫したタイヤからベルト層を取り出し、ベルト層中のスチールコードを引張試験機により50mm/minの速度で引張り、露出したスチールコードのゴムの被覆状態を目視で観察し、その被覆率を0〜100%で表示して接着安定性の指標とした。

[0094]

表5

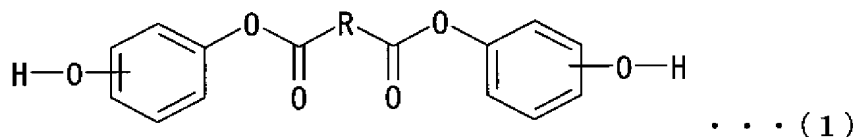
|    |                       | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 比較例1 | 比較例2  | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5   |
|----|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|--------|
| 配合 | 天然ゴム                  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100    |
|    | カーボンブラック(N326)        | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   | 60    | 60   | 60   | 60     |
|    | 硫黄                    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5      |
|    | 亜鉛華                   | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    | 5      |
|    | 加硫促進剤 <sup>1)</sup>   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1      |
|    | 老化防止剤 <sup>2)</sup>   | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    | 2      |
|    | コハルト化合物 <sup>3)</sup> | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1     | 1    | 1    | 1      |
|    | 供試組成物                 | 製造例1 | 製造例2 | 製造例2 | 製造例2 | 製造例3 | 製造例4 | 製造例5 | 製造例6 | 製造例7 | なし   | レゾルシン | RF樹脂 | 製造例2 | ポリエステル |
|    |                       | 2    | 2    | 0.5  | 8    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |      | 2     | 2    | 12   | 2      |
|    | 湿熱接着性(タイヤ)            | 95   | 90   | 80   | 95   | 90   | 90   | 85   | 75   | 80   | 50   | 90    | 60   | 80   | 60     |
| 評価 | 接着安定性(タイヤ)            | 100  | 100  | 100  | 95   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 70    | 75   | 80   | 100    |

- 1); N,N'-ジシクロロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド
- [大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラ-DZ]
- 2); N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン
- [大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクラック6C]
- 3); OMG製、商品名:マノボンド C22.5、コバルト含有量=22.5質量%

- [0095] 表5から明らかなように、レゾルシン又はRF樹脂を含むゴム組成物をベルト層のコーティングゴムに用いた比較例2又は3のタイヤは、比較例1のタイヤに比べて湿熱接着性が向上するものの、コーティングゴムに用いたゴム組成物のムーニー粘度の上昇幅が大きく、耐ブルーム性も悪く、接着安定性も低下していた。また、混合ポリエステルを配合したゴム組成物をベルト層のコーティングゴムに用いた比較例5のタイヤは、湿熱接着性が不十分であった。
- [0096] 一方、製造例で製造した組成物を配合したゴム組成物をベルト層のコーティングゴムに用いた実施例のタイヤは、比較例1のタイヤに比べてムーニー粘度の上昇が抑制されており、且つ湿熱接着性、接着安定性が向上していた。
- [0097] なお、実施例2〜4及び比較例4の結果から、製造例で製造した組成物の配合量が増えるに従い、ゴム組成物のムーニー粘度が上昇して加工性が低下する傾向があるので、製造例で製造した組成物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1〜10質量部の範囲である必要がある。

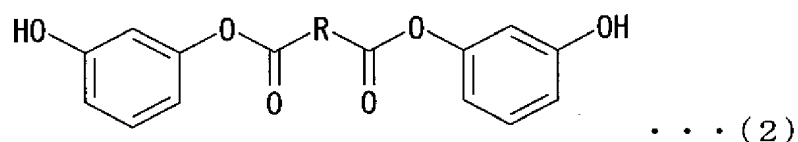
## 請求の範囲

- [1] ゴム成分100質量部に対し、  
 硫黄1～10質量部と、  
 下記一般式(1)で表される化合物0.1～10質量部と  
 を配合してなるゴム組成物。



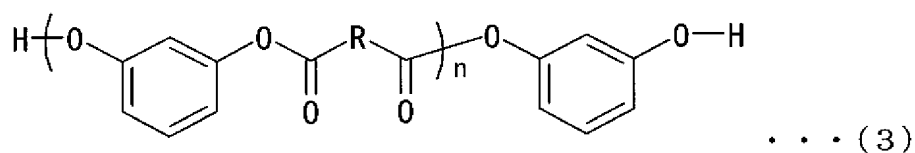
(式中、Rは炭素数1～16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表す。)

- [2] 上記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表される化合物である請求項1記載のゴム組成物。



(式中、Rは炭素数1～16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表す。)

- [3] ゴム成分100質量部に対し、  
 硫黄1～10質量部と、  
 上記一般式(2)で表される化合物が60～100重量%、下記一般式(3)で表され且つn=2の化合物が0～20重量%、下記一般式(3)で表され且つn=3の化合物が0～10重量%及び下記一般式(3)で表され且つn=4～6の化合物が合計で0～10重量%からなる組成物0.1～10質量部と  
 を配合してなるゴム組成物。

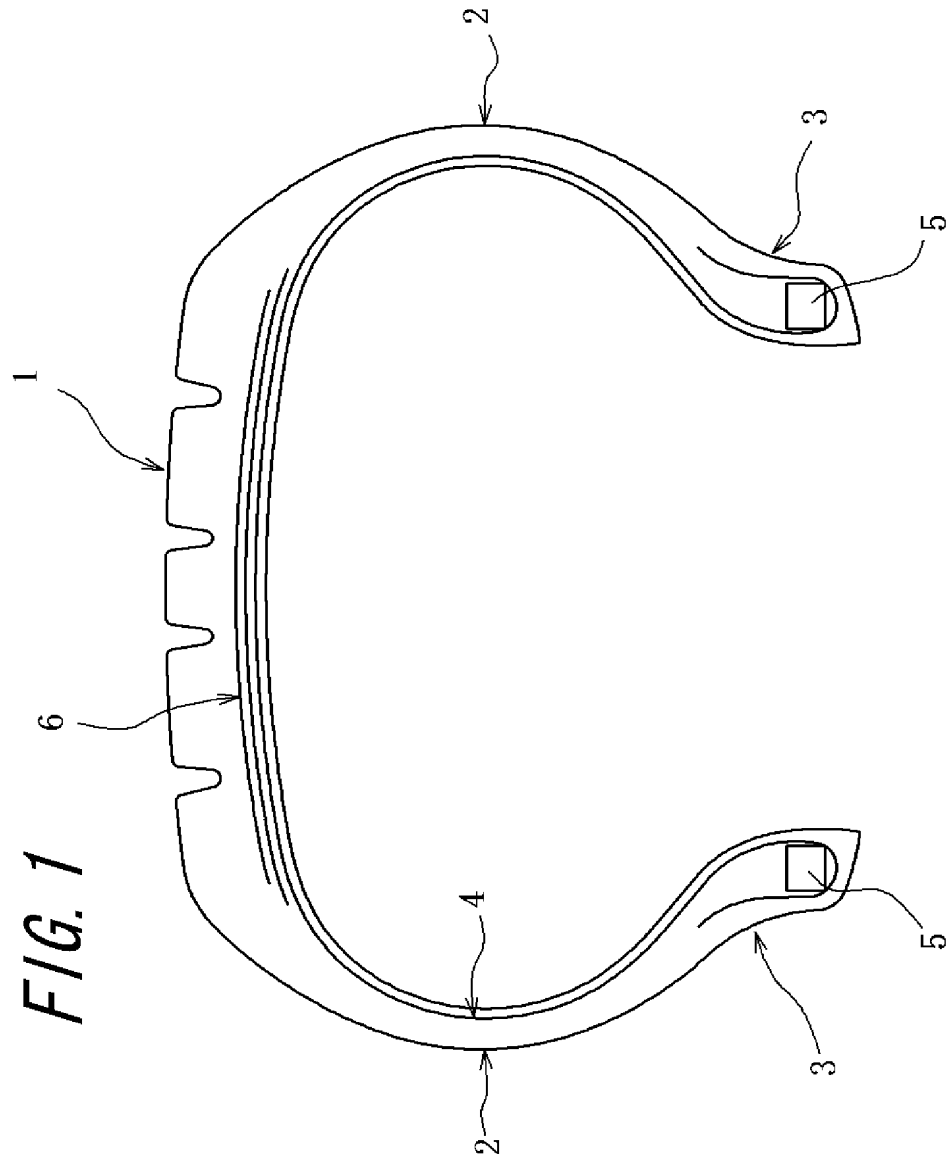


(式中、Rは炭素数1～16の2価の脂肪族基、又は2価の芳香族基を表し、nは2～6

の整数を示す。)

- [4] 上記一般式(2)中のRが炭素数2〜10のアルキレン基又はフェニレン基である請求項1〜3のいずれかに記載のゴム組成物。
- [5] 上記一般式(2)及び上記一般式(3)中のRが炭素数2〜10のアルキレン基又はフェニレン基である請求項1〜3のいずれかに記載のゴム組成物。
- [6] 更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03〜1質量部含む請求項1〜3のいずれかに記載のゴム組成物。
- [7] 前記ゴム成分が、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなることを特徴とする請求項1〜3及び6のいずれかに記載のゴム組成物。
- [8] 前記ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部合成ゴムよりなる請求項1〜3及び6〜7のいずれかに記載のゴム組成物。
- [9] 上記一般式(2)で表される化合物を含む接着性向上剤。
- [10] 上記一般式(2)で表される化合物が60〜100重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=2$ の化合物が0〜20重量%、上記一般式(3)で表され且つ $n=3$ の化合物が0〜10重量%及び上記一般式(3)で表され且つ $n=4\sim 6$ の化合物が合計で0〜10重量%からなる組成物を含む接着性向上剤。
- [11] 一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、  
カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、請求項1〜8のいずれかに記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003908

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L21/00, B60C1/00, C08K3/06, 5/098, 5/134

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2001-234140 A (Bridgestone Corp.),<br>28 August, 2001 (28.08.01),<br>Claims 1 to 7<br>(Family: none)          | 1-11                  |
| A         | JP 7-118621 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>09 May, 1995 (09.05.95),<br>Claims 1 to 15<br>(Family: none)     | 1-11                  |
| A         | JP 2002-338739 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.),<br>27 November, 2002 (27.11.02),<br>Claim 1<br>(Family: none) | 1-11                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2005 (25.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 55-152730 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.),<br>28 November, 1980 (28.11.80),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-11                  |

|  |  |                  |
|--|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08L21/00, B60C1/00, C08K3/06, 5/098, 5/134.   |  |                  |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08   |  |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2005年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2005年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2005年   |  |                  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)<br>CA (STN), REGISTRY (STN)  |  |                  |
| C. 関連すると認められる文献  |  |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                          | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A  | JP 2001-234140 A (株式会社ブリヂストン) 2001.08.28, 請求項1-7 (ファミリーなし) | 1-11             |
| A  | JP 7-118621 A (住友化学工業株式会社) 1995.05.09, 請求項1-15 (ファミリーなし)   | 1-11             |
| A  | JP 2002-338739 A (東洋ゴム工業株式会社) 2002.11.27, 請求項1 (ファミリーなし)   | 1-11             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |  |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                  |
| 国際調査を完了した日<br>25.04.2005   | 国際調査報告の発送日<br>17.5.2005                                    |                  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>佐々木 秀次<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457    | 4 J 3347         |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                            | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 55-152730 A (横浜ゴム株式会社) 1980. 11. 28, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし) | 1-11             |